



Suivi continu des laboratoires d'analyse des HAP dans les PM₁₀ (2017)

Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l’Air

SUIVI CONTINU DES LABORATOIRES D’ANALYSE DES HAP DANS LES PM₁₀ (2017)

Alexandre ALBINET (INERIS), Nathalie Bocquet (INERIS)

Avril 2018

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Alexandre ALBINET	Caroline Marchand	Marc DURIF
Qualité	Ingénieur de l’Unité « Méthodes et développements en ANALYSES pour l’Environnement » Direction des Risques Chroniques	Responsable de l’Unité « Accompagnement à la SURveillance de la qualité de l’air et des eaux de surfaces » Direction des Risques Chroniques	Responsable du Pôle « Caractérisation de l’Environnement » Direction des Risques Chroniques
Visa			



LE LABORATOIRE CENTRAL DE SURVEILLANCE DE LA QUALITE DE L'AIR

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué des laboratoires de l'IMT Lille Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches à la demande du Ministère chargé de l'environnement, et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique ont été financés par la Direction Générale de l'Énergie et du Climat (bureau de la qualité de l'air) du Ministère chargé de l'Environnement. Ils sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique au ministère et aux AASQA.

L'objectif principal du LCSQA est de participer à l'amélioration de la qualité des mesures effectuées dans l'air ambiant, depuis le prélèvement des échantillons jusqu'au traitement des données issues des mesures. Cette action est menée dans le cadre des réglementations nationales et européennes mais aussi dans un cadre plus prospectif destiné à fournir aux AASQA de nouveaux outils permettant d'anticiper les évolutions futures.

TABLE DES MATIERES

RESUME	7
REMERCIEMENTS ET COLLABORATIONS.....	8
1. INTRODUCTION ET OBJECTIFS	9
2. ORGANISATION ET PARTICIPANTS.....	9
3. MATERIAUX D'ESSAIS ET COMPOSES CIBLES.....	10
4. HOMOGENEITE ET STABILITE.....	11
5. ANALYSE STATISTIQUE DES RESULTATS	12
6. RESULTATS ET DISCUSSION	13
6.1 Résultats « bruts ».....	14
6.1.1 Benzo[a]pyrène	14
6.1.2 Benzo[a]anthracène	15
6.1.3 Benzo[b]fluoranthène	16
6.1.4 Benzo[k]fluoranthène	17
6.1.5 Benzo[j]fluoranthène	18
6.1.6 Indéno[1,2,3-cd]pyrène.....	19
6.1.7 Dibenzo[a,h]anthracène.....	20
6.2 Discussion	21
7. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	22
8. REFERENCES	22

Le deuxième suivi des laboratoires prestataires des AASQA pour l'analyse des HAP a été organisé. L'objectif d'un tel exercice est de disposer d'un contrôle continu sur toute une année des performances des laboratoires d'analyse des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et, le cas échéant, de se servir de ces résultats comme élément additionnel dans le processus de validation des données du suivi réglementaire par les AASQA. Ainsi, au cours de l'année 2017, des échantillons équivalents de filtres PM₁₀ (prélevés en parallèle) ont été envoyés de façon régulière (1 fois par mois) et en aveugle (échantillons référencés par les AASQA participantes) aux différents laboratoires prestataires des AASQA. Les 7 HAP indiqués dans la Directive européenne 2004/107/CE ont été ciblés au cours de cet exercice et les analyses ont été réalisées selon le référentiel national en vigueur. L'ensemble des matériaux envoyés aux participants lors de cette étude ont été évalués comme homogènes et stables sur la durée de l'exercice. Outre la comparaison des concentrations atmosphériques déterminées à partir des résultats fournis par chaque participant, les performances des laboratoires ont été évaluées au moyen du score Z. Les résultats obtenus en 2017 par l'ensemble des participants étaient satisfaisants montrant l'efficacité des contrôles qualité des analyses mis en œuvre par les laboratoires. Il est cependant très difficile de conclure de façon certaine pour le laboratoire 3 compte tenu que seul un tiers des données étaient disponibles du fait du désistement de l'AASQA travaillant avec ce laboratoire au cours de l'exercice. Le peu de données disponibles montre cependant une sous-estimation récurrente des concentrations de certains HAP par ce laboratoire. Dans la continuité des recommandations émises suite à l'exercice 2016 pour ce laboratoire, le LCSQA recommande la mise en place de contrôles qualité accrus par celui-ci. Les résultats ont, une nouvelle fois, mis en évidence les difficultés d'analyse du dibenzo[a,h]anthracène qui est souvent rapporté inférieur à la limite de quantification (<LQ). Le laboratoire 1, déjà impliqué en 2016, devrait consentir à faire un effort afin d'améliorer la LQ pour ce composé. Finalement, il ne sera pas possible d'utiliser les résultats obtenus ici dans le cadre de la validation des données de surveillance réglementaire des HAP en 2017 étant donné qu'aucune AASQA participante n'a respecté l'ordre d'envoi des échantillons pour analyse par leur laboratoire prestataire. Le bénéfice d'un tel exercice n'est rendu possible qu'à condition d'une pleine participation des AASQA et du respect des procédures indiquées. L'exercice ne sera pas reconduit en 2018 mais une comparaison inter-laboratoires (CIL) HAP sera organisée à échelle européenne, permettant d'évaluer les bénéfices de ce suivi continu 2016-2017, en comparaison des résultats des dernières CIL 2014 et 2015 qui avaient montré une très grande dispersion et une incertitude largement supérieure à 50 %, pour le B[a]P, objectif de qualité des données imposée par la Directive 2004/107/CE.

REMERCIEMENTS ET COLLABORATIONS

Le LCSQA tient à remercier l'ensemble des AASQA qui ont participé volontairement à cette étude : Atmo Auvergne Rhône-Alpes, Atmo nouvel Aquitaine, Lig'Air et Atmo Normandie.

1. INTRODUCTION ET OBJECTIFS

Depuis 2004, le LCSQA organise au moins tous les deux ans, des exercices de comparaison inter-laboratoires (CIL) pour la mesure des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et notamment du benzo[a]pyrène (B[a]P) des solutions étalons, des matériaux de référence et des échantillons de particules d'air ambiant. Pour les AASQA, ce type d'exercice facilite l'inter-comparabilité des données dans tout le territoire et permet d'estimer les incertitudes élargies relatives à l'analyse des HAP. Pour les laboratoires, ce type d'exercice permet l'identification des problèmes liés à l'analyse des HAP à de très faibles concentrations dans une matrice souvent complexe, avec comme objectif final l'adéquation et l'amélioration des techniques utilisées par rapport aux supports et à la matrice étudiée.

Les résultats obtenus par les laboratoires lors des dernières CIL 2014 et 2015 (Verlhac, 2014, Verlhac and Albinet, 2015) ont montré une très grande dispersion et une incertitude supérieure à 50 %, pour le B[a]P, objectif de qualité des données imposée par la Directive 2004/107/CE (European Official Journal, 2004). Ainsi, un premier suivi des laboratoires prestataires des AASQA pour l'analyse des HAP a été organisé en 2016 montrant le bénéfice d'une telle approche en permettant, au-delà d'un contrôle ponctuel que sont les CIL, d'avoir un suivi tout au long de l'année des performances des laboratoires (Albinet, 2016). Par ailleurs, ce type de résultats pourrait être intégré dans la procédure de validation des données par les AASQA. L'exercice a donc été pérennisé sur l'année 2017 afin d'évaluer si les problématiques observées en 2016 pour certains laboratoires et composés étaient toujours d'actualité en attendant l'organisation de la prochaine CIL HAP en 2018.

2. ORGANISATION ET PARTICIPANTS

A l'instar de l'exercice réalisé en 2016, des échantillons équivalents de filtres PM₁₀ (prélevés en parallèle) ont été envoyés de façon régulière au cours de l'année 2017 (1 fois par mois, 12 échantillons au total) et masquée (échantillons référencés par les AASQA participantes) aux différents laboratoires prestataires des AASQA.

Quatre AASQA sous-traitant leurs analyses HAP à quatre laboratoires différents, et en plus l'INERIS, se sont portées volontaires pour participer à cette étude (Tableau 1). Les échantillons prélevés en parallèle ont été envoyés directement aux AASQA participantes sur les portes filtres leurs appartenant permettant ensuite de se conformer aux pratiques propres à chacune sur la gestion des échantillons et ainsi d'assurer que ceux-ci ne soient pas identifiables par le laboratoire.

Tableau 1 : Liste des AASQA participantes à l'étude et laboratoires d'analyses HAP sous-traitants correspondant.

AASQA/Institut (Abréviation)	Laboratoire d'analyse	Remarques
Atmo Auvergne Rhône-Alpes	Laboratoire 1	-
Atmo nouvelle Aquitaine	Laboratoire 2	-
Lig'Air	Laboratoire 3	Désistement au cours de l'exercice de la part de l'AASQA à partir de Mai 2017. Aucune analyse effectuée et résultats acquis par la suite.
Atmo Normandie	Laboratoire 4	-
LCSQA-INERIS	Laboratoire 5	-

3. MATERIAUX D'ESSAIS ET COMPOSES CIBLES

Les matériaux d'essais (filtres air ambiant) ont été prélevés à l'INERIS au cours du mois de décembre 2016 en mettant en parallèle 5 préleveurs haut débit Digitel DA-80. La durée de prélèvement était de 24 à 72 h afin de faire varier la quantité de particules prélevés et donc la quantité de HAP présente dans échantillons. La fraction PM₁₀ des particules a été prélevée. Le préleveur haut débit supplémentaire a permis de réaliser une analyse préalable des matériaux d'essais afin de déterminer un ordre d'envoi des filtres aux laboratoires d'analyses des HAP à respecter par chaque AASQA. Au final, 12 jeux de filtres ont été prélevés pour le suivi continu correspondant à l'envoi mensuel d'1 filtre au laboratoire par chaque AASQA.

Afin de pouvoir réaliser l'étude sur l'année, les échantillons ont été stockés par les AASQA au congélateur (<-10°C) dans des conditions compatibles avec celles spécifiées dans le guide méthodologique HAP 2015 pour une conservation sur une si longue période (Albinet, 2015). Un suivi de stabilité sur la durée de l'étude et de l'homogénéité des échantillons prélevés en parallèle a été réalisé. Pour cela 4 jeux de filtres (1 pour la stabilité et 3 pour l'homogénéité) ont été prélevés et analysés. Au final, 92 échantillons ont été prélevés.

Les HAP suivants ont été analysés. Ils représentent les 7 HAP indiqués dans la Directive européenne 2004/107/CE et qui doivent être mesurés dans l'air ambiant.

Benzo[a]pyrène (B[a]P)	Benzo[k]fluoranthène (B[k]F)
Benzo[a]anthracène (B[a]A)	Dibenzo[a,h]anthracène (DB[a,h]A)
Benzo[b]fluoranthène (B[b]F)	Indeno[1,2,3-cd]pyrène (Ind)
Benzo[j]fluoranthène (B[j]F)	

Les analyses ont été réalisées par les laboratoires prestataires des AASQA selon le référentiel en vigueur à savoir la norme NF EN 15549 (AFNOR, 2008), la spécification technique CEN XP/TS 16445 (AFNOR, 2013) et le guide méthodologique pour la surveillance des HAP dans l'air ambiant et les dépôts (Albinet, 2015).

4. HOMOGENEITE ET STABILITE

L'ensemble des matériaux envoyés aux participants lors de cette étude ont été soumis aux tests d'homogénéité et de stabilité semblables à ceux décrits dans la norme NF ISO 13528 (AFNOR, 2015) et dans les procédures internes INERIS pour l'organisation des comparaisons inter-laboratoires. Les analyses relatives à ces tests ont été réalisées par l'INERIS.

La Figure 1 présente les résultats d'homogénéité sur les 3 séries de filtres prélevés et analysés à cet effet sous la forme de la moyenne des rapports des concentrations atmosphériques obtenus pour chaque série de prélèvements entre un préleveur DA-80 *i* et la moyenne des 5 préleveurs DA-80 mis en parallèle. Les résultats obtenus montrent une bonne homogénéité entre les préleveurs et donc entre les matrices envoyées aux participants avec des écarts faibles de l'ordre de $\pm 7\%$ maximum.

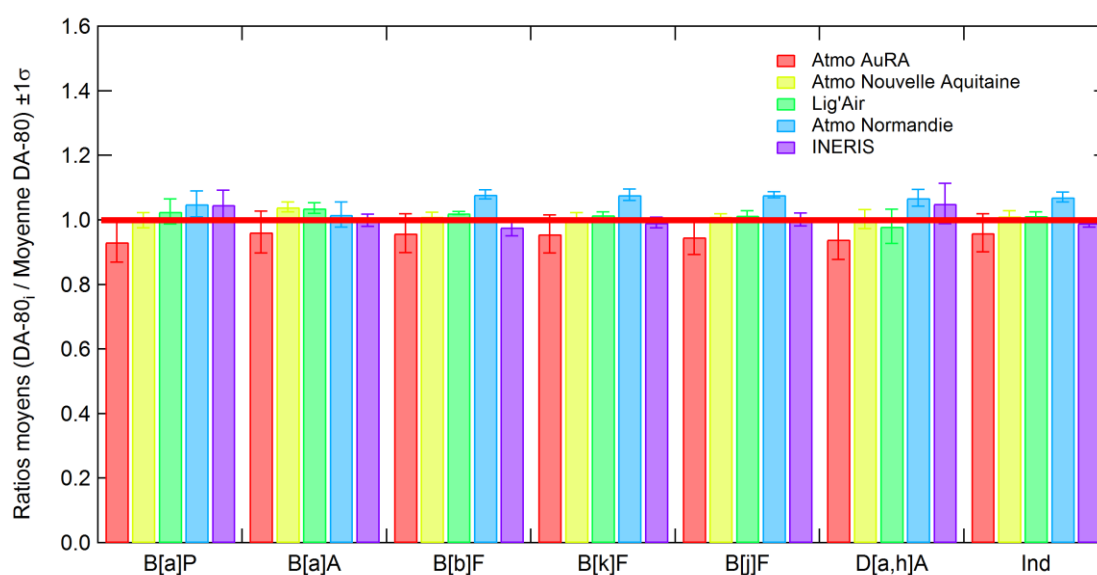


Figure 1 : Résultats des essais d'homogénéité des matériaux d'essais envoyés pour les prélèvements haut volume DA-80. L'indication des participants permet d'identifier les préleveurs utilisés pour l'échantillonnage. Toutes les analyses chimiques ont été réalisées par l'INERIS.

Les résultats du suivi de la stabilité sur 10 mois de la série d'échantillons collectés à cet effet sont présentés sur la Figure 2. Aucune décroissance des quantités en HAP présentes sur les filtres n'est observée. Compte tenu des incertitudes de mesures pour l'analyse des ces composés, les échantillons peuvent être considérés comme stables sur la totalité de l'exercice à condition qu'ils aient été stockés dans des conditions analogues, c'est-à-dire, au congélateur à une température $<10^{\circ}\text{C}$.

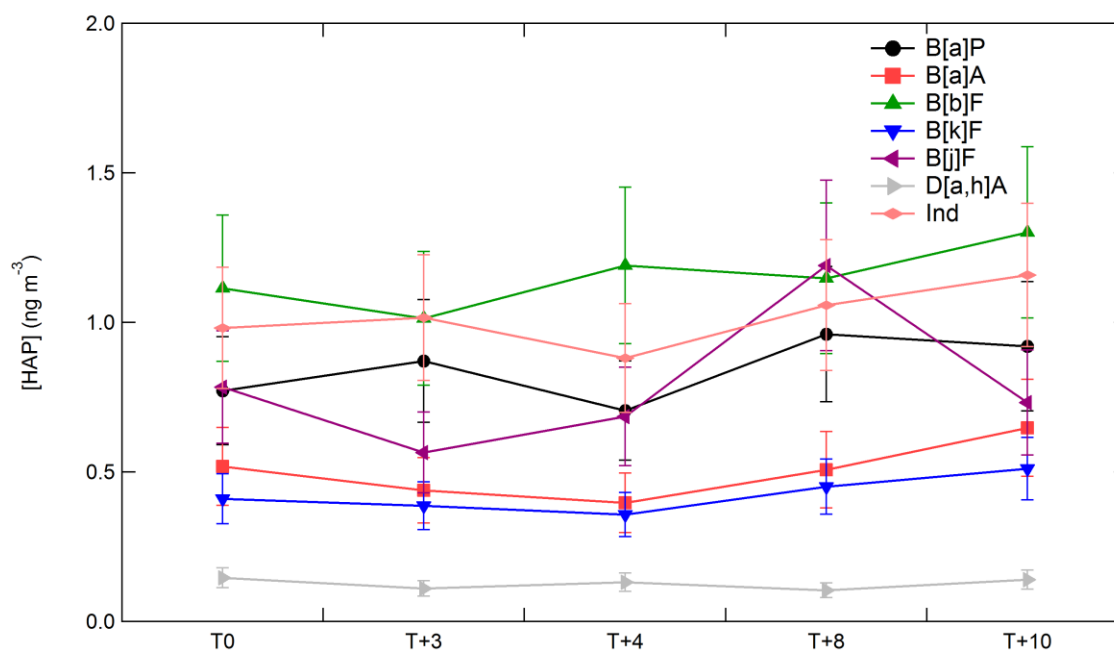


Figure 2 : Résultats des essais de stabilité sur 10 mois des matériaux d'essais envoyés pour la série de filtres haut-volume prélevés en parallèle. Les barres d'erreurs représentent les valeurs des incertitudes associées à la quantification des HAP ($k = 2$).

Au final, suite à ces tests, l'ensemble des matériaux d'essais envoyés aux participants ont été jugés suffisamment stables et homogènes sur la durée de l'essai.

5. ANALYSE STATISTIQUE DES RESULTATS

La performance des laboratoires est évaluée au moyen du score Z calculé de la façon suivante dans le cas d'un matériau d'essai préparé par l'INERIS :

$$Z_i = \frac{x - x_i}{\sigma}$$

Avec :

x : valeur pour l'évaluation d'aptitude $\Rightarrow$ médiane des résultats des participants obtenus.

x_i : valeur de rendu du résultat du participant i .

σ : écart type pour l'évaluation de l'aptitude choisi $\Rightarrow$ écart type sur l'ensemble des valeurs des résultats obtenus.

Déclenchement signal au regard de la valeur score Z_i	
NaN	Absence de score Z car valeurs non restituées
1,4	$ Z_i < 2$: score satisfaisant
2,3	$2 \leq Z_i \leq 3$: score discutable nécessitant une surveillance ou une action préventive
3,5	$ Z_i \geq 3$: score insatisfaisant nécessitant une action corrective (les résultats d'analyse ne sont pas acceptables)

Pour tous les matériaux d'essai, lorsqu'un laboratoire rend un résultat inférieur à la limite de quantification (LQ), le résultat est accepté et la valeur donnée est notée et comptabilisée comme telle, mais, afin de ne pas biaiser le résultat final, elle est écartée par la suite par un avis d'expert avant la réalisation des tests statistiques.

Dans les tableaux de résultats des Z-scores, toutes les valeurs rapportées comme <LQ sont indiquées par une astérisque *.

L'utilisation de la médiane en tant que valeur pour l'évaluation d'aptitude a ses limites par rapport à une moyenne robuste. Néanmoins, compte tenu du nombre de laboratoires impliqués, elle permet toutefois de montrer des problématiques quant à leurs performances vis-à-vis de l'ensemble de la population.

6. RESULTATS ET DISCUSSION

Les résultats du suivi continu des laboratoires d'analyses des HAP du dispositif national de surveillance de la qualité de l'air réalisé sur l'année 2017 sont présentés ci-après par HAP. La comparaison des concentrations atmosphériques déterminées à partir des résultats d'analyses fournis par chaque participant est accompagnée des résultats des calculs des Z-scores permettant d'évaluer les performances de chacun des laboratoires.

Il convient de noter qu'à partir de mai 2017, suite au désistement de Lig'Air pour sa participation à cet exercice, aucun résultat pour le laboratoire 3 n'a été disponible depuis cette date.

De plus, mis à part l'INERIS, aucune AASQA, n'a cette année respecté l'ordre d'envoi des échantillons pour analyse par leur laboratoire prestataire (soit décalage de 1 ou 2 mois, soit envoi totalement aléatoire). Il s'avèrera donc très compliqué pour les AASQA d'utiliser ces résultats pour valider au long cours leurs données HAP 2017. Néanmoins, la stabilité des échantillons comme démontrée auparavant, et d'ailleurs confirmée par les résultats du suivi continu, permet de réaliser avec un très haut degré de confiance la comparaison des résultats d'analyses fournis par les laboratoires.

6.1 Résultats « bruts »

6.1.1 Benzo[a]pyrène

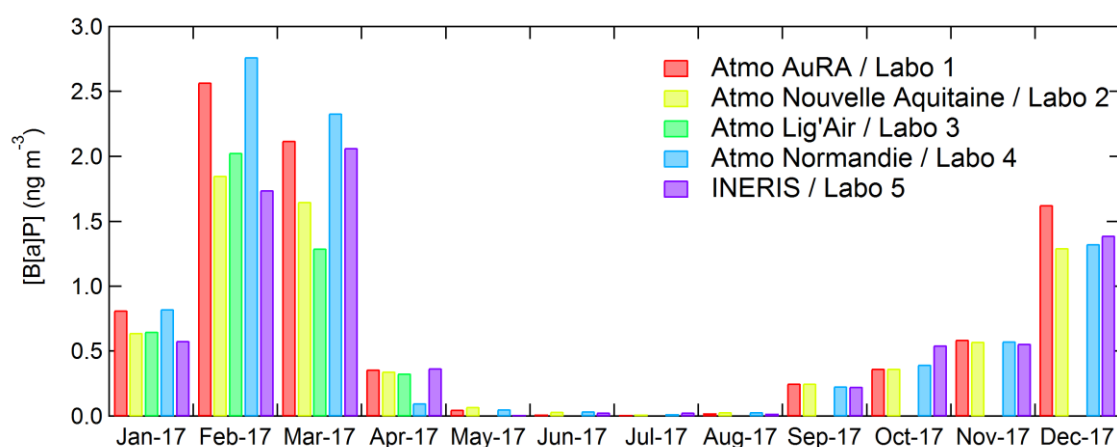


Figure 3 : Résultats du suivi continu des laboratoires 2017 d'analyse des HAP obtenus pour le B[a]P.

Tableau 2 : Résultats des Z-scores obtenus pour le B[a]P pour chaque participant et chaque matériau d'essai au cours de l'année 2017. Les valeurs <LQ sont indiquées par *. NaN : resultat non disponible.

B[a]P					
Mois	Atmo AURA / Labo 1	Atmo Nouvelle Aquitaine/Labo 2	Lig'Air /Labo 3	Atmo Normandie /Labo 4	INERIS /Labo 5
Jan-17	1.5	-0.1	0.0	1.6	-0.6
Feb-17	1.2	-0.4	0.0	1.6	-0.6
Mar-17	0.1	-1.0	-1.9	0.6	0.0
Apr-17	0.1	0.0	-0.1	-2.2	0.2
May-17	0.0	0.7	NaN	0.0	-1.7
Jun-17	-1.7	0.2	NaN	0.6	-0.2
Jul-17	-0.7	-0.2*	NaN	0.2	1.6
Aug-17	-0.6	0.6	NaN	0.9	-1.3
Sep-17	0.8	0.8	NaN	-0.8	-1.0
Oct-17	-0.2	-0.2	NaN	0.2	1.9
Nov-17	1.0	-0.2	NaN	0.2	-1.4
Dec-17	1.8	-0.4	NaN	-0.2	0.2

6.1.2 Benzo[a]anthracène

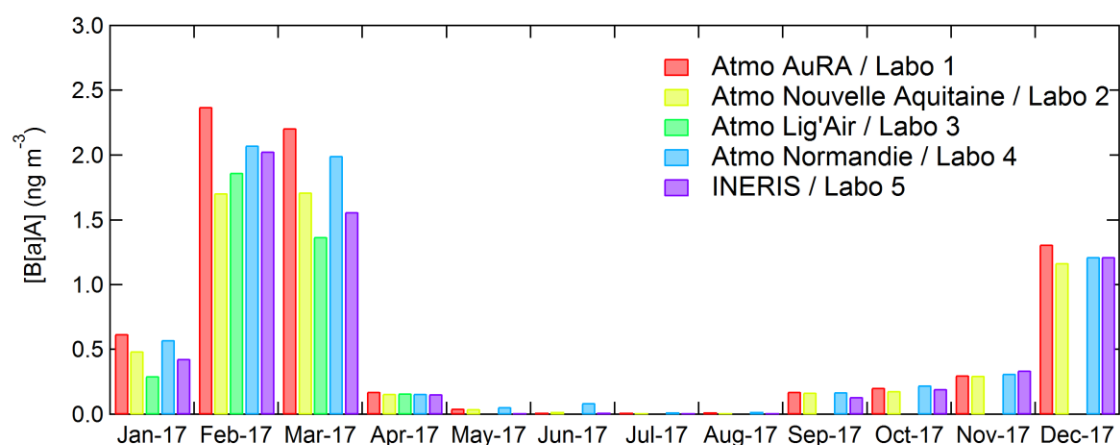


Figure 4 : Résultats du suivi continu des laboratoires 2017 d'analyse des HAP obtenus pour le B[a]A.

Tableau 3 : Résultats des Z-scores obtenus pour le B[a]A pour chaque participant et chaque matériau d'essai au cours de l'année 2017. Les valeurs <LQ sont indiquées par *. NaN : resultat non disponible.

B[a]A					
Mois	Atmo AURA / Labo 1	Atmo Nouvelle Aquitaine/Labo 2	Lig'Air /Labo 3	Atmo Normandie /Labo 4	INERIS /Labo 5
Jan-17	1.0	0.0	-1.5	0.7	-0.5
Feb-17	1.4	-1.3	-0.6	0.2	0.0
Mar-17	1.5	0.0	-1.0	0.8	-0.5
Apr-17	2.0	0.0	0.1	0.0	-0.6
May-17	0.1	-0.1	NaN	0.7	-1.6
Jun-17	-0.1	0.1	NaN	2.0	-0.1
Jul-17	0.4	-1.2*	NaN	1.1	-0.4
Aug-17	0.6	-1.2*	NaN	1.0	-0.6
Sep-17	0.2	0.0	NaN	0.0	-1.9
Oct-17	0.3	-1.1	NaN	1.3	-0.3
Nov-17	-0.3	-0.4	NaN	0.3	1.7
Dec-17	1.6	-0.8	NaN	0.0	0.0

6.1.3 Benzo[b]fuoranthène

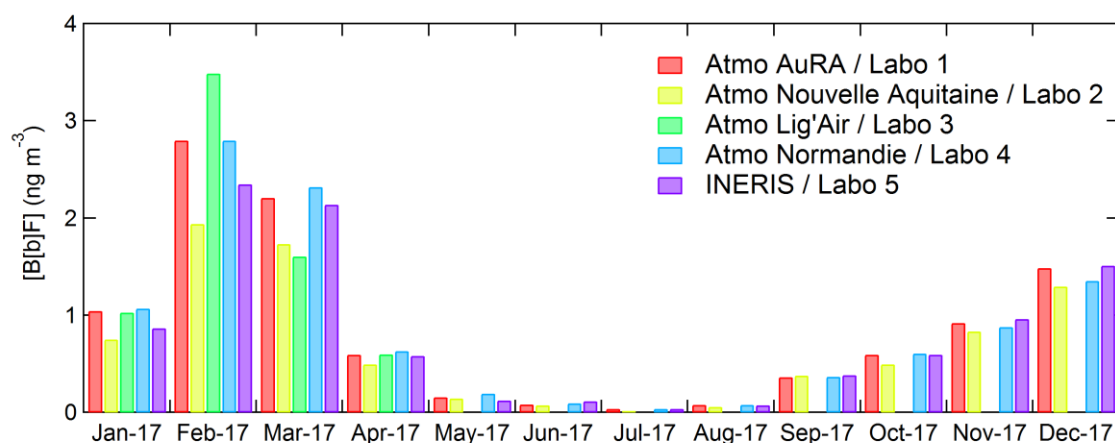


Figure 5 : Résultats du suivi continu des laboratoires 2017 d'analyse des HAP obtenus pour le B[b]F.

Tableau 4 : Résultats des Z-scores obtenus pour le B[b]F pour chaque participant et chaque matériau d'essai au cours de l'année 2017. Les valeurs <LQ sont indiquées par *. NaN : resultat non disponible.

B[b]F					
Mois	Atmo AURA / Labo 1	Atmo Nouvelle Aquitaine/Labo 2	Lig'Air /Labo 3	Atmo Normandie /Labo 4	INERIS /Labo 5
Jan-17	0.1	-2.0	0.0	0.3	-1.2
Feb-17	0.0	-1.5	1.2	0.0	-0.8
Mar-17	0.2	-1.3	-1.7	0.6	0.0
Apr-17	0.0	-2.0	0.1	0.7	-0.3
May-17	0.2	-0.2	NaN	1.4	-0.9
Jun-17	-0.4	-0.9	NaN	0.4	1.4
Jul-17	0.0	-1.9*	NaN	0.2	0.0
Aug-17	0.2	-1.7	NaN	0.5	-0.2
Sep-17	-0.9	0.7	NaN	-0.7	1.1
Oct-17	0.0	-1.9	NaN	0.2	0.0
Nov-17	0.4	-1.2	NaN	-0.4	1.1
Dec-17	0.6	-1.2	NaN	-0.6	0.9

6.1.4 Benzo[k]fuoranthène

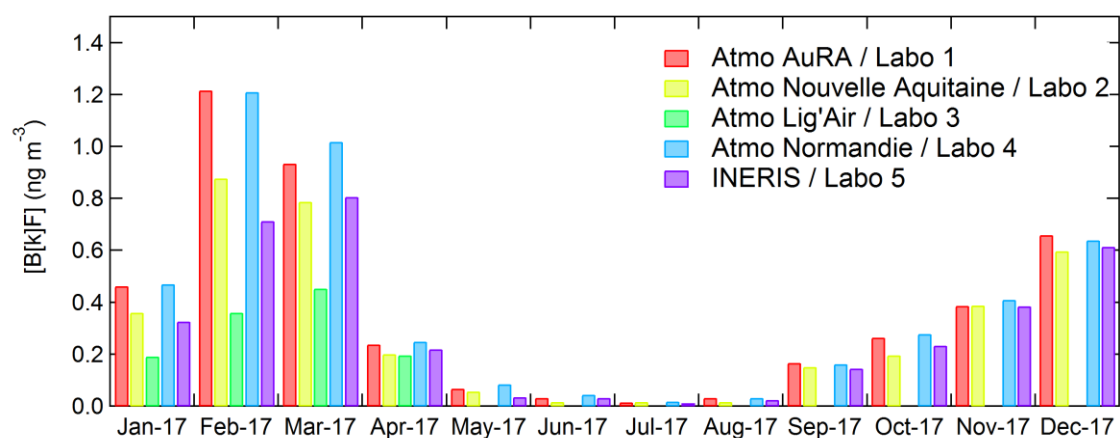


Figure 6 : Résultats du suivi continu des laboratoires 2017 d'analyse des HAP obtenus pour le B[k]F.

Tableau 5 : Résultats des Z-scores obtenus pour le B[k]F pour chaque participant et chaque matériau d'essai au cours de l'année 2017. Les valeurs <LQ sont indiquées par *. NaN : resultat non disponible.

B[k]F					
Mois	Atmo AURA / Labo 1	Atmo Nouvelle Aquitaine/Labo 2	Lig'Air /Labo 3	Atmo Normandie /Labo 4	INERIS /Labo 5
Jan-17	0.9	0.0	-1.5	1.0	-0.3
Feb-17	0.9	0.0	-1.4	0.9	-0.5
Mar-17	0.6	-0.1	-1.6	1.0	0.0
Apr-17	0.8	-0.8	-1.0	1.3	0.0
May-17	0.3	-0.3	NaN	1.1	-1.3
Jun-17	0.0	-1.3*	NaN	1.1	0.0
Jul-17	-0.1	0.1*	NaN	0.7	-1.6
Aug-17	0.5	-1.5*	NaN	0.6	-0.5
Sep-17	0.9	-0.5	NaN	0.5	-1.3
Oct-17	0.4	-1.4	NaN	0.8	-0.4
Nov-17	-0.1	0.1	NaN	1.9	-0.3
Dec-17	1.2	-1.1	NaN	0.4	-0.4

6.1.5 Benzo[j]fluoranthène

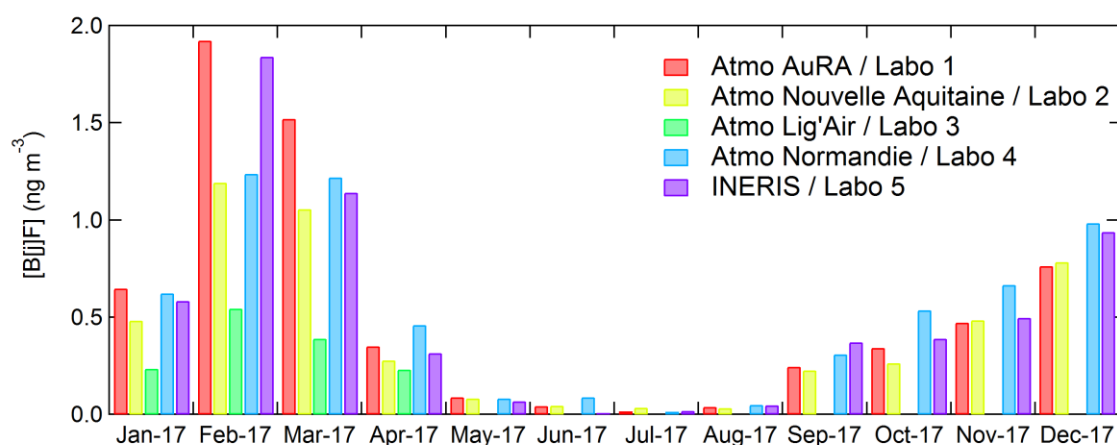


Figure 7 : Résultats du suivi continu des laboratoires 2017 d'analyse des HAP obtenus pour le B[j]F.

Tableau 6 : Résultats des Z-scores obtenus pour le B[j]F pour chaque participant et chaque matériau d'essai au cours de l'année 2017. Les valeurs <LQ sont indiquées par *. NaN : resultat non disponible.

B[j]F					
Mois	Atmo AURA / Labo 1	Atmo Nouvelle Aquitaine/Labo 2	Lig'Air /Labo 3	Atmo Normandie /Labo 4	INERIS /Labo 5
Jan-17	0.4	-0.6	-2.1	0.2	0.0
Feb-17	1.2	-0.1	-1.2	0.0	1.1
Mar-17	0.9	-0.2	-1.8	0.2	0.0
Apr-17	0.4	-0.4	-1.0	1.7	0.0
May-17	0.8	0.0	NaN	0.0	-1.6
Jun-17	0.0	0.0	NaN	1.3	-1.1*
Jul-17	-0.1	1.9	NaN	-0.2*	0.1
Aug-17	-0.5	-1.4	NaN	0.8	0.5
Sep-17	-0.5	-0.8	NaN	0.5	1.4
Oct-17	-0.2	-0.9	NaN	1.5	0.2
Nov-17	-0.2	-0.1	NaN	1.9	0.1
Dec-17	-0.9	-0.7	NaN	1.1	0.7

6.1.6 Indéno[1,2,3-cd]pyrène

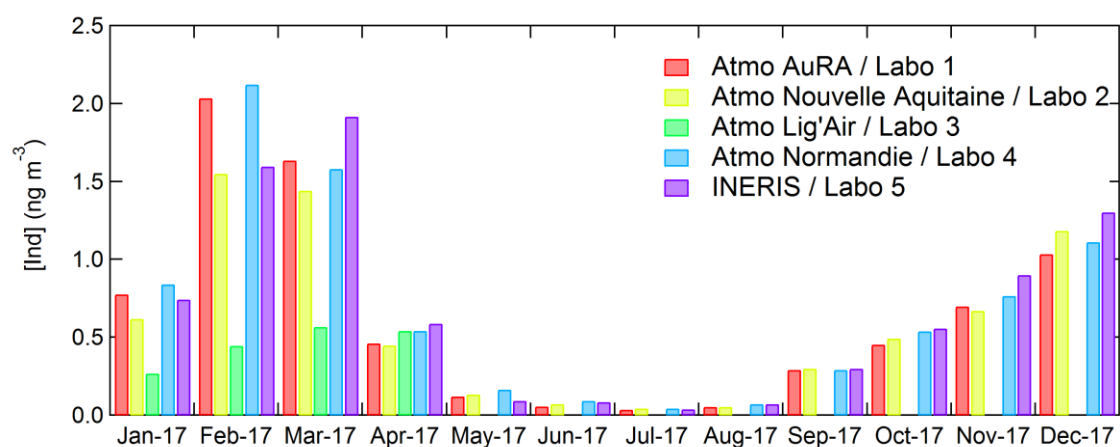


Figure 8 : Résultats du suivi continu des laboratoires 2017 d'analyse des HAP obtenus pour l'Ind.

Tableau 7 : Résultats des Z-scores obtenus pour l'Ind pour chaque participant et chaque matériau d'essai au cours de l'année 2017. NaN : resultat non disponible.

Ind					
Mois	Atmo AURA / Labo 1	Atmo Nouvelle Aquitaine/Labo 2	Lig'Air /Labo 3	Atmo Normandie /Labo 4	INERIS /Labo 5
Jan-17	0.1	-0.5	-2.1	0.4	0.0
Feb-17	0.7	-0.1	-1.7	0.8	0.0
Mar-17	0.1	-0.3	-2.0	0.0	0.7
Apr-17	-1.4	-1.6	0.0	0.0	0.8
May-17	-0.2	0.2	NaN	1.3	-1.1
Jun-17	-1.5	-0.4	NaN	0.8	0.4
Jul-17	-1.1	0.7	NaN	0.9	-0.7
Aug-17	-0.8	-1.0	NaN	0.9	0.8
Sep-17	-0.9	1.0	NaN	-0.8	0.8
Oct-17	-1.3	-0.5	NaN	0.5	0.9
Nov-17	-0.3	-0.6	NaN	0.3	1.6
Dec-17	-1.0	0.3	NaN	-0.3	1.4

6.1.7 Dibenzo[a,h]anthracène

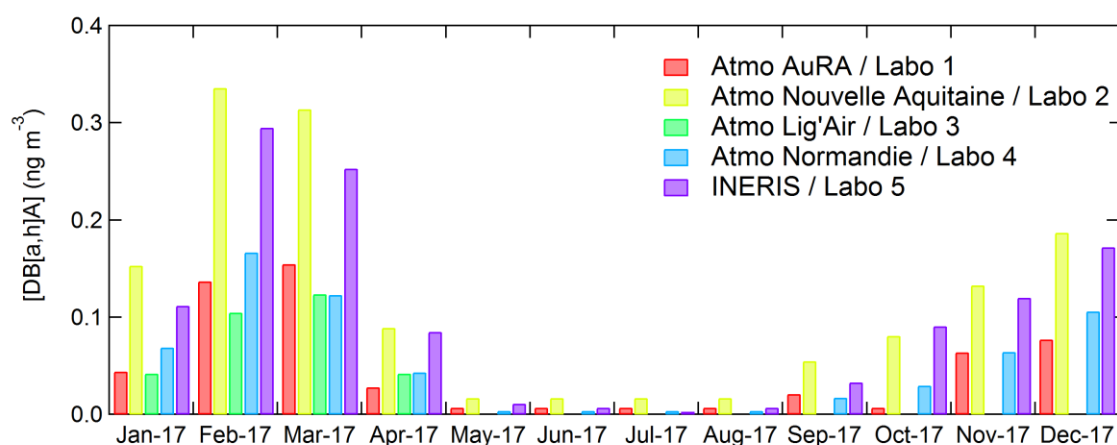


Figure 9 : Résultats du suivi continu des laboratoires 2017 d'analyse des HAP obtenus pour le DB[a,h]A.

Tableau 8 : Résultats des Z-scores obtenus pour DB[a,h]A pour chaque participant et chaque matériau d'essai au cours de l'année 2017. Les valeurs <LQ sont indiquées par *. NaN : resultat non disponible.

DB[a,h]A					
Mois	Atmo AURA / Labo 1	Atmo Nouvelle Aquitaine/Labo 2	Lig'Air /Labo 3	Atmo Normandie /Labo 4	INERIS /Labo 5
Jan-17	-0.5*	1.8	-0.6	0.0	0.9
Feb-17	-0.3*	1.7	-0.6	0.0	1.3
Mar-17	0.0*	1.9	-0.4	-0.4	1.1
Apr-17	-0.6*	1.7	0.0	0.0	1.5
May-17	-0.4*	1.4*	NaN	-0.9*	0.4
Jun-17	-0.1*	1.7*	NaN	-0.6*	0.1
Jul-17	0.2*	1.8*	NaN	-0.2*	-0.4
Aug-17	0.0*	1.8*	NaN	-0.5*	0.0
Sep-17	-0.3*	1.7	NaN	-0.6*	0.3
Oct-17	-1.2*	0.6	NaN	-0.6	0.9
Nov-17	-0.8*	1.1	NaN	-0.8	0.8
Dec-17	-1.2*	0.9	NaN	-0.6	0.6

6.2 Discussion

De façon générale, les résultats obtenus par l'ensemble des laboratoires impliqués sont satisfaisants. Il est cependant très difficile d'affirmer cela pour le laboratoire 3 compte tenu que seul un tiers des données sont disponibles du fait du désistement de Lig'Air au cours de l'exercice.

Il est intéressant de noter que de très grandes dispersions dans l'estimation des concentrations en HAP sont observées pour les échantillons des mois de Février et Mars alors que ce sont les plus concentrés avec des coefficients de variation (CV = écart type/moyenne) entre 20 et 45%. C'est notamment le cas pour le B[a]P avec des différences de concentrations de 1 ng m^{-3} (donc équivalente à la valeur cible) entre les valeurs minimum et maximum obtenues (CV = 20%).

Malgré ces larges dispersions, pour le B[a]P, un seul résultat discutable (Z-score ≤ -2) a été observé (Laboratoire 4, avril 2017) avec une valeur significativement plus faible que les autres laboratoires. Egalement, pour ce même laboratoire, un résultat discutable a été observé pour le B[a]A en juin 2017 (surestimation de la concentration, Z-score ≥ 2). Le laboratoire 1 présente un seul résultat discutable sur l'ensemble de l'étude et ceci pour le B[a]A (avril 2017) mais l'écart de concentration atmosphérique reste très faible. Le laboratoire 2, présente deux valeurs discutables sur l'année et seulement pour le B[b]F (janvier et avril 2017) (sous-estimation). Sur le faible nombre de données disponibles pour le laboratoire 3, trois valeurs restent discutables, pour le B[j]F et Ind avec des sous-estimations en concentrations à chaque fois. Il est toutefois intéressant de noter que même si statistiquement, aucune valeur discutable n'est observée, les valeurs fournies pour B[k]F, B[j]F et Ind semblent systématiquement sous-estimées. Il est dommage de ne pas avoir l'ensemble des données pour ce laboratoire pour pouvoir conclure définitivement. Néanmoins, les résultats obtenus lors cet exercice semblent faire écho pour ce même laboratoire à ceux obtenus lors de l'exercice 2016 avec une sous-estimation des concentrations récurrente (Z-scores négatifs discutables ou insatisfaisants) montrant un problème analytique inhérent probablement à l'extraction des échantillons. Enfin, le laboratoire 5 ne présente aucune valeur discutable sur tout l'exercice 2017.

Comme lors de l'exercice 2016, le cas du DB[a,h]A est singulier. De nombreux résultats, ou la totalité dans le cas du laboratoire 1, ont été rendus <LQ (laboratoires 1, 2 et 4 concernés). Les calculs des Z-scores présentés ont été réalisés dans ce cas en prenant en compte toutes les valeurs et les résultats présentés ne sont probablement pas représentatifs notamment pour les échantillons de mai à août 2017. Ces résultats montrent une nouvelle fois la difficulté quant à la quantification de ce composé. Une amélioration générale semble toutefois avoir eu lieu depuis l'an passé. Le LCSQA recommande néanmoins un effort particulier pour ce composé par le laboratoire 1 afin d'abaisser sa LQ car même si ce composé est présent en faibles concentrations dans l'atmosphère, il n'en demeure pas moins l'un des HAP les plus toxiques.

7. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Un deuxième suivi continu des performances des laboratoires d'analyse des HAP dans les PM₁₀ a été organisé et réalisé en 2017. Les résultats obtenus par l'ensemble des participants sont satisfaisants montrant l'efficacité des contrôles qualité des analyses mis en œuvre par les laboratoires d'analyse de HAP dans l'air ambiant. Il est cependant très difficile de conclure de façon certaine pour le laboratoire 3 compte tenu que seul un tiers des données étaient disponibles du fait du désistement de l'AASQA travaillant avec ce laboratoire au cours de l'exercice. Le peu de données disponibles montre cependant une sous-estimation récurrente des concentrations de certains HAP par ce laboratoire dans la continuité des résultats obtenus lors de l'exercice 2016. Le LCSQA recommande la mise en place de contrôles qualité accrus pour ce laboratoire. Les résultats ont une nouvelle fois mis en évidence les difficultés d'analyse du dibenzo[a,h]anthracène qui est souvent rapporté <LQ. En ce sens, le laboratoire 1 devrait consentir à faire un effort afin d'améliorer la LQ pour ce composé.

Le bénéfice d'un tel exercice, par rapport au contrôle ponctuel que sont les CIL, réside notamment dans le suivi tout au long de l'année des performances des laboratoires. Cependant, et à la différence de l'exercice réalisé en 2016, il ne sera pas possible d'utiliser les résultats obtenus ici dans le cadre de la validation des données de surveillance réglementaire des HAP en 2017 étant donné qu'aucune AASQA participante n'a respecté l'ordre d'envoi des échantillons pour analyse par leur laboratoire prestataire. Le bénéfice d'un tel exercice n'est rendu possible qu'à condition d'une pleine participation des AASQA et du respect des procédures indiquées. L'exercice ne sera pas reconduit en 2018 mais une CIL HAP sera par contre organisée à échelle européenne.

8. REFERENCES

- AFNOR, NF EN 15549 - Qualité de l'air – Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration du benzo[a]pyrène dans l'air ambiant. In AFNOR: 2008.
- AFNOR, XP CEN/TS 16645 - Air ambiant - Mesurage pour la mesure de benz[a]anthracène, benzo[b]fluoranthène, benzo[j]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène, dibenz[a,h]anthracène, indéno[1,2,3-cd]pyrène et benzo[ghi]perylène. In AFNOR: 2013.
- AFNOR, NF ISO 13528 - Méthodes statistiques utilisées dans les essais d'aptitude par comparaisons interlaboratoires. In AFNOR: 2015.
- Albinet, A., 2015. Guide méthodologique pour la surveillance des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans l'air ambiant et dans les dépôts. LCSQA-INERIS: http://www.lcsqa.org/system/files/drc-15-152345-00912a_metrologie_hap_guide_methodologique_hap_2015_vf.pdf.
- Albinet, A., 2016. Suivi continu des laboratoires d'analyse des HAP dans les PM₁₀. LCSQA-INERIS: <https://www.lcsqa.org/fr/rapport/2016/ineris/suivi-continu-laboratoires-analyse-hap-pm10>.
- European Official Journal, Directive 2004/107/CE of the European Parliament and of the Council of 15 December 2004 relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air. In *Official Journal*, 2004; Vol. L23, pp 3-16.

Verlhac, S., 2014. Comparaison interlaboratoires sur l'analyse des HAP dans l'air ambiant. LCSQA: https://www.lcsqa.org/system/files/rapport/drc-14-144350-09750a_lcsqa_cil_hap_final.pdf.

Verlhac, S. and Albinet, A., 2015. European Interlaboratory Comparison for the analysis of PAH in ambient air. LCSQA: <http://www.lcsqa.org/rapport/2015/ineris/european-interlaboratory-comparison-for-the-analysis-of-pah-in-ambient-air>.



direction et secrétariat du LCSQA

INERIS - parc technologique Alata - BP 2 - F60550 Verneuil-en-Halatte
tél. 03 44 55 64 04 - www.lcsqa.org